Über die Kondensation von Oxymethylencampher mit Phenylhydroxylamin

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Walter Diehl

aus Basel

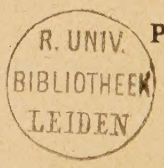
BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1923

Herrn Walter Diehl wurde von der mathem.-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. In der Universitätsbibliothek Basel.
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der mathem.-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter.

Basel, den 23. Oktober 1922.



Prof. Dr. H. Hassinger,
Dekan.

Die Zusammenstellung der Resultate gibt eine Inhaltsangabe des Manuskriptes.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

Einleitung.

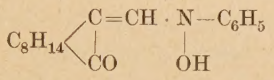
Als Fortsetzung der Arbeiten von H. Rupe mit M. Seiberth und W. Kussmaul[1]) über die Einwirkung von Basen auf Oxymethylencampher, führte ich die Kondensation von Oxymethylencampher mit Phenylhydroxylamin durch. Die interessanten Eigenschaften der dabei entstandenen Verbindung liessen es lohnend erscheinen, einerseits die Konstitution des Kondensationsproduktes nach Möglichkeit aufzuklären und anderseits durch Derivate den Charakter dieses Körpers festzulegen.

Die Untersuchungen führten insofern zum Ziele, als die Struktur des Kondensationsproduktes und der meisten Derivate bewiesen sein dürfte. Indessen gelang es leider nicht, das durch Oxydation des Kondensationsproduktes erhaltene Oxydationsprodukt eindeutig zu formulieren. Wohl sprechen manche Tatsachen für die angenommene Formel. Solange aber keine wohldefinierten Analoga dieser Verbindung, welche der erste Vertreter einer neuen Klasse von Körpern zu sein scheint, vorliegen, ist die Frage nach der Konstitution des Oxydationsproduktes nicht befriedigend gelöst.

[1]) Helv. 3, 50, 71 (1920).

Experimenteller Teil.

Methylencampher-phenylhydroxylamin



18 gr Oxymethylencampher und 10,9 gr Phenylhydroxylamin, beide fein gepulvert, werden mit so viel Eisessig zusammengerieben, als eben zur Lösung nötig ist; nach kurzem Stehen beginnt das neue Kondensationsprodukt auszukrystallisieren, wobei das Reaktionsgemisch sich etwas erwärmt. Nach einigen Stunden, wenn die Masse ganz hart geworden ist, lässt man sie einige Zeit in einem mit Ätznatron gefüllten, evakuierten Exsikkator stehen, bis sie trocken ist, zerreibt dann in einem Mörser und wäscht auf einer Nutsche mit wenig Äther den Eisessig vollends heraus. Zur weiteren Reinigung (welche übrigens für manche Zwecke nicht mehr nötig ist) löst man in kaltem Alkohol, filtriert und versetzt mit Wasser bis zur beginnenden Trübung; das Ganze erstarrt allmählich zu einem Brei feiner, gelber Prismen. Die krystallisierte Substanz hat ganz das Aussehen von Schwefelblumen. Der Schmelzpunkt liegt bei 106—107°.

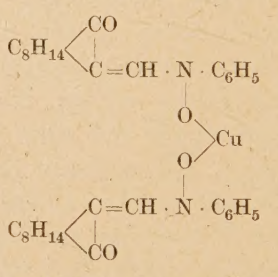
Die neue Verbindung kann auch so dargestellt werden, dass man die beiden Komponenten trocken zusammenreibt (dabei Gelbfärbung) und im Paraffinbade auf 100° erwärmt. Reichliche Entwicklung von Wasserdampf bekundet sogleich das Eintreten der Reaktion; man erwärmt so lange, bis eine Probe keine Eisenchloridreaktion des Oxymethylencamphers mehr zeigt und giesst die Schmelze in eine Schale. Weiterverarbeitung wie oben angegeben. Die Methode mit Eisessig liefert indessen ein reineres Produkt und gibt bessere Ausbeuten.

0,2158 gr Subst. gaben 0,5941 gr CO_2 und 0,1502 gr H_2O
0,2041 gr Subst. gaben 0,5625 gr CO_2 und 0,1427 gr H_2O
0,1892 gr Subst. gaben 9,10 cm^3 N_2 (22°, 747 mm)

$C_{17}H_{21}O_2N$	Ber. C 75.27	H 7,75	N 5,16 %
	Gef. „ 75,19; 75,16	„ 7,74; 7,82	„ 5,32 %

Der Körper ist leicht löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Aceton und Chloroform, sowie in heissem Benzol, ziemlich schwer löslich in Petroläther und Benzin. In verdünnter Alkalilauge löst er sich beim Schütteln allmählich vollständig auf; die Farbe der Lösung ist dunkler gelb, als die des festen Körpers, ungefähr wie die einer kalt gesättigten, wässrigen Pikrinsäurelösung. Von Natriumcarbonatlösung wird die Substanz, auch beim Kochen, nur spurenweise aufgenommen, dagegen löst sie sich, aber nicht vollständig, in erwärmter Ammoniaklösung. Kohlendioxyd fällt das Hydroxylaminderivat aus seinen Salzlösungen aus. Man kann übrigens das Natriumsalz auch in fester Form darstellen, wenn man den Körper in einer Reibschale mit der berechneten Menge konzentrierter Natronlauge verreibt; die anfangs teigige Masse erstarrt schliesslich, man saugt ab und wäscht mit Äther nach. Stark gelbgefärbtes Pulver, leicht in Wasser und in Alkohol löslich. Lässt man eine alkalische Lösung an der Luft stehen, so erhält man nach einiger Zeit stets etwas von dem später zu beschreibenden weissen Oxydationsprodukt.

Kupfer-Salz



Versetzt man eine eisgekühlte Lösung des Hydroxylaminderivates portionenweise unter Schütteln mit einer kalt gesättigten Lösung (ein Teil Alkohol und ein Teil Wasser) von Cupriacetat, so färbt sich die Lösung im ersten Augenblicke tief schwarzbraun; allmählich scheiden sich schmierige Flocken aus, die beim Stehen in Eis und häufigem Reiben langsam pulverig werden. Nach dem Absaugen und Trocknen digeriert man das Produkt mit etwas warmem Benzin, um eventuell noch vorhandenes Hydroxylaminderivat zu entfernen, da die Kupferverbindung in den meisten anderen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. Sie stellt ein schwarzbraunes, amorphes Pulver dar[1]).

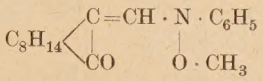
0,2934 gr Subst. gaben 0,0390 gr CuO
0,3106 gr Subst. gaben 0.0406 gr CuO
$(C_{17}H_{20}O_2N)_2Cu$ Ber. Cu 10,54 % Gef. Cu 10,61; 10,44 %

Schüttelt man das Salz mit verdünnter Salzsäure und Äther, so färbt sich dieser bald tiefgelb und nach dem Verdunsten krystalli-

[1]) Die tief dunkle Farbe lässt auf ein inneres Komplexsalz schliessen!

siert das reine Hydroxylaminderivat aus. Wird dagegen die Kupferverbindung mit Alkohol erwärmt (beim Kochen in wässriger Suspension findet keine Zersetzung statt), so färbt sie sich in wenigen Sekunden schön rot, Cupro-oxyd wird abgeschieden und aus dem Hydroxylaminderivat ist ein neuer Körper, das weisse Oxydationsprodukt, entstanden.

Methyl-äther
des Methylencampher-phenylhydroxylamins.



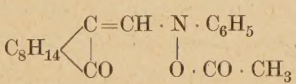
5,3 gr des Hydroxylaminkörpers werden mit wenig Alkohol verrieben und durch Schütteln in verdünnter Natronlauge gelöst, dann gibt man unter kräftigem Schütteln portionenweise das Dreifache der berechneten Menge Dimethylsulfat dazu, wobei die Temperatur auf ca. 40° steigt; die Reaktion soll immer alkalisch bleiben. Die Farbe der Lösung ist hellgelb geworden; auf dem Boden des Kolbens setzt sich eine orangegelbe Masse ab. Nach Zusatz von Wasser wird das Reaktionsprodukt nach dem Reiben mit einem Glasstabe bald krystallinisch, kann abgesogen und mit Wasser ausgewaschen werden.

Man löst sodann in Alkohol, filtriert, kühlt mit Eis ab und setzt vorsichtig Wasser dazu, worauf der neue Körper rasch auskrystallisiert. Weisse, feine Blättchen vom Smp. 75—76°.

0,2252 gr Subst. gaben 10,60 cm³ N_2 (23°, 732 mm)
0,2078 gr Subst. gaben 9,50 cm³ N_2 (19°, 732 mm)
$C_{18}H_{23}O_2N$ Ber. N 4,91 %
Gef. „ 5,08; 5,03 %

Der Methyläther ist, ausgenommen in Wasser, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Er ist sehr lichtempfindlich, am Sonnenlichte geht seine weisse Farbe rasch in Gelb über, nach einigen Stunden Belichtung sintert die ganze Masse zu einer braunen Schmiere zusammen, zugleich entsteht ein Sublimat von haarfeinen, gelben Nädelchen; sie zeigen den Smp. 196—198°, bestehen also vermutlich aus Campherchinon (Smp. 198°).

Acetyl-verbindung
des Methylencampher-phenylhydroxylamins.



Wenn man das Hydroxylaminderivat unter Eiskühlung mit Acetylchlorid übergiesst, so findet eine ziemlich heftige Reaktion statt; die Lösung färbt sich dunkelgrün und scheidet etwas Harz ab. Man er-

wärmt dann noch eine Stunde auf dem Wasserbade und entfernt das überschüssige Acetylchlorid durch Evakuieren. Der Rückstand wird mit Benzin ausgekocht und filtriert; beim Stehen fallen Krystalle aus, welche auf Ton getrocknet und sodann aus Alkohol umkrystallisiert werden. Feine, weisse Blättchen vom Smp. 162—164°.

0,2298 gr Subst. gaben 9,75 cm³ N_2 (19°, 738,5 mm)
0,1256 gr Subst. gaben 5,20 cm³ N_2 (20°, 750 mm)

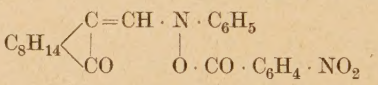
$C_{19}H_{23}O_3N$ Ber. N 4,47 %
Gef. „ 4,71; 4,65 %

Der Essigsäure-ester ist leicht löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol sowie in Äther, schwer in kaltem, leicht in heissem Gasolin oder Benzin, unlöslich in Wasser.

Das oben erwähnte Oxydationsprodukt erhält man beim Versuch, das Phenylhydroxylaminderivat mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren. Erwärmt man nämlich eine Lösung jenes Körpers in Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so tritt plötzlich eine heftige Reaktion ein; die gelbe Farbe schlägt in Braunrot um und aus der heissen Lösung krystallisiert in wenigen Sekunden das Oxydationsprodukt in schönen Nadeln oder Prismen aus (Ausbeute ca 30 % der Theorie).

para-Nitrobenzoyl-ester

des Methylencampher-phenylhydroxylamins



10 gr des Hydroxylaminderivates wurden in Benzol gelöst, dazu kamen 5 gr reines Pyridin (1½ Mol.), und nun fügte man in kleinen Portionen 6,8 gr feingepulvertes p-Nitrobenzoësäure-chlorid hinzu, wobei eine nicht unbeträchtliche Temperaturerhöhung stattfand. Schliesslich erwärmte man noch zwei bis drei Stunden auf 60—70° und liess dann 24 Stunden stehen. Dann wurde mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther zur Entfernung von para-Nitrobenzoësäure mit Soda durchgewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine krystallinische, etwas schmierige Masse, welche auf Ton gestrichen wurde. Zur Reinigung wurde aus Alkohol umkrystallisiert; dabei blieb eine kleine Menge einer weissen Substanz ungelöst, die bei 209° unter Zersetzung schmolz. Nach dem dritten Umlösen zeigte der Ester den konstanten Smp. von 179,5—180°.

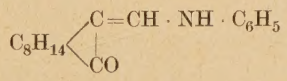
Der Nitrobenzoylester bildet feine, hellgelbe Nädelchen, beim Absaugen zusammenbackend, so dass die trockene Substanz wie ein dunkelgelbes, amorphes Pulver aussieht. Er ist leicht löslich in Äther

und in Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht löslich in kochendem Gasolin (Sdp. 70—90°).

0,1364 gr Subst. gaben 8,40 cm³ N_2 (23°, 739 mm)
0,1868 gr Subst. gaben 11,32 cm³ N_2 (19°, 734 mm)
$C_{24}H_{24}O_5N_2$ Ber. N 6,67 %
Gef. „ 6,71; 6,69 %

Reduktion des Methylencampher-phenylhydroxylamins: Anilido-methylencampher.

Das Hydroxylaminderivat wird in Eisessig gelöst und die Lösung mit kleinen Mengen Zinkstaub kräftig durchgeschüttelt, während man auf kochendem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit entfärbt sich anfangs fast augenblicklich, um aber nach wenigen Sekunden rot zu werden. Fährt man mit dem Eintragen des Zinkstaubes fort, so kommt ein Moment, wo die Lösung farblos oder höchstens schwach gelblich gefärbt bleibt; man erwärmt dann noch kurze Zeit weiter, bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung, und giesst vom Zinkschlamm ab in Wasser. Der Rückstand wird noch einige Male mit warmem Eisessig ausgeschüttelt, dann wird vom Metall auf einer kleinen Nutsche abgesogen und mit heissem Eisessig nachgewaschen. Beim Eingiessen dieser Lösungen in Wasser fällt zunächst ein gelblich-weisses Öl aus, das sich bei längerem Stehen in eine spröde, schmutzig weisse, harte Masse verwandelt. Zur Reinigung wird zunächst in Äthylalkohol gelöst und der fast erkalteten Lösung nach dem Filtrieren vorsichtig Wasser zugesetzt, solange die Flüssigkeit eben noch klar bleibt. Das Reduktionsprodukt krystallisiert dann in hübschen, kleinen Prismen aus. Später krystallisiert man zweckmässig aus reinem Methylalkohol um, ohne Wasserzusatz. Man erhält wohlausgebildete, stark lichtbrechende, farblose Prismen, welche bei 165—167° schmelzen. Der Körper erwies sich als identisch mit dem schon von *Bishop, Claisen* und *Sinclair*[1]) durch Kondensation von Oxymethylencampher mit Anilin gewonnenen Anilid:

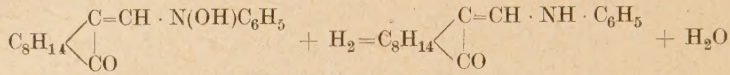


Diese Autoren geben den Smp. 167° an; wir fanden ihn gewöhnlich, bei sehr langsamem Erhitzen, ein wenig niedriger. Der Smp. des Gemisches der durch Reduktion erhaltenen Verbindung mit dem Anilid aus Oxymethylencampher erlitt keine Erniedrigung.

0,2072 gr Subst. gaben 10,31 cm³ N_2 (18°, 738 mm)
$C_{17}H_{21}ON$ Ber. N 5,49 %
Gef. „ 5,55 %

[1]) *Bishop, Claisen* und *Sinclair*, A. **281**, 358 (1894).

Die Reduktion verläuft somit nach folgender Gleichung:



Die Ausbeuten bei dieser Reduktion sind nicht besonders gute, es müssen noch Nebenreaktionen stattfinden, denn aus den Mutterlaugen von der Krystallisation scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten ein Teil des Anilids, eingebettet in dunkelgrüne Schmieren und Harze, aus.

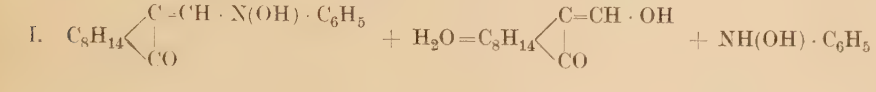
Die Reduktion des Methylencampher-phenylhydroxylamins zum Anilidomethylencampher lässt sich an Stelle von Zinkstaub und Eisessig auch recht gut mit Natriumbisulfit durchführen.

5 gr des Hydroxylaminkörpers werden in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit 5 cm³ konzentrierter Natriumbisulfitlösung versetzt. Das Gemisch färbt sich rasch rot und nach kurzem Schütteln tritt Erwärmung ein, die sich bis zum Sieden des Alkohols steigert. Aus der schliesslich hellgelb gewordenen Lösung wird der Alkohol durch Evakuieren entfernt, dann versetzt man mit Wasser und saugt den ausgefällten Körper ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren besitzt er den Smp. 165—167° des Anilidomethylencamphers; der Smp. des Gemisches mit diesem ist derselbe.

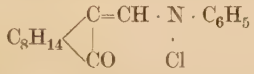
Einwirkung von Alkali auf Methylencampher-phenylhydroxylamin.

15 gr des gelben Hydroxylaminderivates wurden mit 30 cm³ konzentrierter Natronlauge und 270 cm³ Wasser während zwei Stunden auf kochendem Wasserbade erwärmt, während ein Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet wurde. Auf dem Boden des Kolbens sammelte sich ein rotgelbes Öl an, von welchem nach dem Erkalten abdekantiert wurde. Die abgegossene Flüssigkeit wurde angesäuert und ausgeäthert, dann wurde der Äther mit Sodalösung gründlich ausgeschüttelt, die alkalische Lösung vom Äther getrennt und angesäuert, wobei 6,55 gr Oxymethylencampher erhalten wurden. Der Äther hinterliess nach dem Abdunsten einen krystallinischen, schwach gelben Körper (Rohprodukt 1,15 gr), der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 164—166° schmolz. Er bestand zweifellos aus dem Anilid des Methylencamphers; eine Mischprobe mit diesem ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Das rotgelbe Öl erstarrte bald zu einem Krystallkuchen; nach dem Umkrystallisieren aus Benzin wurden blassgelbe Nadeln vom Smp. und den Eigenschaften des Azoxybenzols erhalten (Rohprodukt: 2,2 gr).

Diese Reaktion ist also folgendermassen zu deuten: Zuerst findet Spaltung zu Oxymethylencampher und Phenylhydroxylamin statt (I), dieses letztere reduziert aber noch vorhandenes, nicht gespaltenes Methylencampher-phenylhydroxylamin zu Methylencampher-anilid, während es selbst dabei in Nitrosobenzol verwandelt wird (II). Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin aber vereinigen sich zu Azoxybenzol (III)



N-Chlorid des Methylencampher-phenylhydroxylamines.



5 gr Hydroxylaminverbindung löst man in 50 cm³ trockenem Äther und fügt unter Kühlung mit Wasser allmählich 4 gr Thionylchlorid (= 2 Mol.) dazu. Die Lösung erwärmt sich und färbt sich braunrot. Man lässt eine Stunde stehen, in dieser Zeit scheiden sich an den Gefässwandungen rotbraune Krystalle ab. Man versetzt mit Wasser, hebt die Ätherschicht ab und schüttelt sie vorsichtig mit Bicarbonat, dann trocknet man über Magnesiumsulfat. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl nimmt man in wenig Alkohol auf und versetzt mit Wasser, bis eine schwache Trübung auftritt; beim Anreiben fällt dann ein krystallinischer Körper aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmilzt er bei 102—103°. Gelblichweisse, kurze Prismen, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

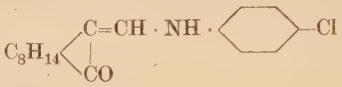
0,1884 gr Subst. gaben 0,0904 gr AgCl
0,1856 gr Subst. gaben 0,0932 gr AgCl

$C_{17}H_{20}ONCl$ Ber. Cl 12,24 %
Gef. „ 11,87; 12,42 %

Die Reaktion mit Thionylchlorid verläuft nicht einheitlich, das beweist schon die unbefriedigende Ausbeute von 50—60 % der Theorie. Offenbar entsteht auch noch Methylencampherchlorid, das übrigens

leicht nachgewiesen werden konnte. Das Chlor ist, wie verschiedene Versuche zeigten, sehr fest am Stickstoff gebunden.

Methylencampher-p-chloranilid.



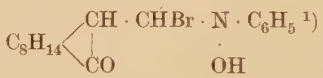
Es erschien von vorneherein durchaus nicht ganz ausgeschlossen, dass bei N-Chlorierung des Hydroxylaminkörpers eine Umlagerung sich vollziehen kann, so nämlich, dass ein p-Chloranilid entstünde. Deshalb wurde dieser Körper von uns dargestellt, er war aber in jeder Beziehung so verschieden von dem oben beschriebenen, dass eine solche Umlagerung nicht in Betracht kommen kann.

2 gr Oxymethylencampher, gelöst in wenig Methylalkohol, wurden mit der berechneten Menge p-Chloranilin, gelöst in wenig 5-proz. Essigsäure, vermischt. Das Anilid schied sich unter Erwärmen bald nach dem Anreiben als schmutzig weisse Krystallmasse aus. Zum Umkrystallisieren verwendet man eine kalte Lösung in Aceton, welche vorsichtig mit Wasser versetzt wird. Weisse, sehr kleine Prismen vom Smp. 167—169°. Schwerlöslich in kaltem Ligroin.

0,1561 gr Subst. gaben 0,0791 gr AgCl
0,3065 gr Subst gaben 0,1545 gr AgCl

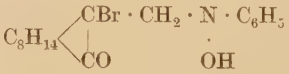
$C_{17}H_{20}ONCl$ Ber. Cl 12,24 %
Gef. „ 12,53; 12,47 %

Hydrobromid des Methylencampher-phenylhydroxylamines.

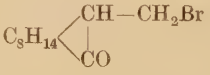


Versetzt man eine Lösung von 2,7 gr des Hydroxylaminderivates in wenig Eisessig mit einer bei 0° gesättigten Eisessig-Bromwasserstofflösung, so beginnt das Additionsprodukt bald auszukrystallisieren, unter schwacher Erwärmung. Nach mehrstündigem Stehen wird die

[1]) Es wäre noch die Formel



möglich; wir ziehen die andere vor, da für das Additionsprodukt von HBr an Methylencampher die Formel



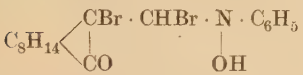
bewiesen ist.

inzwischen festgewordene Masse abgesogen, mit Äther gewaschen und getrocknet. Gelbe Nadeln, Smp. 121° (unter Zersetzung), schwer löslich in kaltem Benzol, Äther, Eisessig und Ligroin. Erwärmt man das Hydrobromid in Alkohol (leicht löslich), in Benzol oder Ligroin, so beginnt sogleich die Abspaltung von Bromwasserstoff; in verdünntem Alkali löst es sich klar auf, säuert man an, dann fällt ein gelber Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren den genauen Smp. des Methylencampher-phenylhydroxylamines zeigt, also leichte Abtrennung des Bromwasserstoffes.

0,1564 gr Subst. gaben 0,0838 gr AgBr
0,2255 gr Subst. gaben 0,1218 gr AgBr
0,3008 gr Subst. gaben 10,3 cm³ N_2 (14°, 748 mm)

$C_{17}H_{22}O_2NBr$ Ber. Br 22,69 N 3,97 %
Gef. „ 22,80; 22,98 „ 3,94 %

Dibromid.



Ebenso leicht wie Halogenwasserstoff wird auch Brom an das Methylencampher-phenylhydroxylamin angelagert. Zu einer Lösung von 5 gr der Substanz in 20 cm³ Eisessig lässt man unter Eiskühlung 2,95 gr Brom (= 2 Atome), in wenig Eisessig gelöst, tropfen. Die Bromfarbe verschwindet sofort und ein gelber Niederschlag wird sichtbar. Man saugt den dicken, fein krystallinischen Brei ab, wäscht mit Äther, löst in trockenem Chloroform auf und versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Äther. Nach einigem Stehen scheidet sich das Dibromid in feinen, hellgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln an den Wandungen des Kolbens ab. Smp. 117° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Ligroin, Eisessig und Benzol, leicht in Äthyl-, Methylalkohol und Chloroform.

0,1368 gr Subst. gaben 0,1186 gr AgBr

$C_{17}H_{21}O_2NBr_2$ Ber. Br 37,08 %
Gef. „ 36,89 %

Methylencampher-phenylhydroxylamin und Phenylhydrazin.

5 gr der Verbindung werden in 15 cm³ Eisessig aufgenommen, mit einem Mol. Phenylhydrazin versetzt und darauf eine Stunde lang auf siedendem Wasserbade erhitzt. Die rote Lösung wird nach dem Erkalten auf Eis gegossen, wodurch ein rotes Öl ausfällt, das allmählich erstarrt. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure geht der grösste Teil in

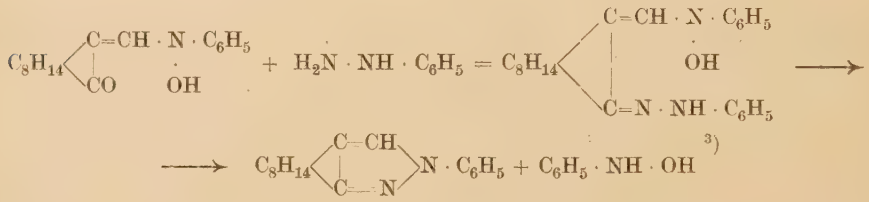
Lösung, der ungelöste Rest (ca. 0,5 gr) zeigt nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol den Smp. 35—36° sowie alle übrigen Eigenschaften des Azoxybenzoles. Aus der sauren Lösung fällt Ammoniak eine Substanz (Rohprodukt: 3 gr), welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton bei 124—125° schmilzt.

0,1900 gr Subst. gaben 19,2 cm³ N_2 (23°, 738 mm)

$C_{17}H_{20}N_2$ Ber. N 11,11 %

Gef. „ 10,99 %

Analyse und die sonstigen Eigenschaften des Körpers stimmen auf das von *Bishop*, *Claisen* und *Sinclair*[1]) bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxymethylencampher erhaltene Pyrazolderivat. Der Mischschmelzpunkt mit einem nach *Claisen* dargestellten Präparate erlitt keine Erniedrigung, ebenso gab unser Körper die Pyrazolinreaktion. Die Entstehung dieses Körpers ist so zu erklären, dass zuerst sich das Phenylhydrazon bildete, dann wurde Phenylhydroxylamin abgetrennt, das dem gewöhnlichen Schicksal der Umwandlung in Azoxybenzol anheimfiel[2]) und der Pyrazolring gebildet:

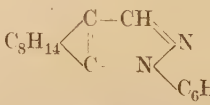


Methylencampher-phenylhydroxylamin und Semicarbazid.

5 gr des Hydroxylaminderivates werden, in 30 cm³ Eisessig gelöst, mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 3,5 gr Semicarbazidchlorhydrat und 3 gr Kaliumacetat versetzt. Nach kurzem Stehen fällt beim Anreiben ein feinkrystallinischer Körper aus, der nach einem Tage abfiltriert wurde; aus dem Filtrate konnte mit Wasser noch mehr davon erhalten werden (Rohprodukt ca. 4 gr). Man löst in Eisessig unter Erwärmen, filtriert und fügt zu der erkalteten Flüssigkeit Wasser,

[1]) A. **281**, 352 (1894).

[2]) Vergl. Helv. **4**, 395 (1920).

[3]) *Claisen* hält die Formel:  für wahrscheinlich, wobei angenommen wird, dass die „Formyl"-Form des Oxymethylencamphers reagierte; die von uns gefundene Darstellung spricht aber mehr für die oben gegebene Formel.

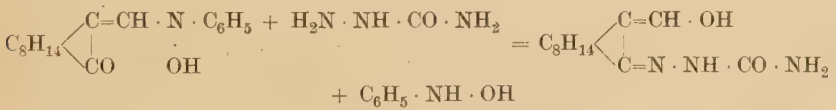
man erhält dann das reine Produkt in Form feiner weisser Nadeln vom Smp. 205—206°.

0,1494 gr Subst. gaben 0,3325 gr CO_2 und 0,1080 H_2O
0,2841 gr Subst. gaben 0,6329 gr „ und 0,2022 „
0,1740 gr Subst. gaben 27,18 cm³ N_2 (16°, 745 mm)
0,2516 gr Subst. gaben 39,10 cm³ N_2 (14°, 740 mm)
$C_{12}H_{19}O_2N_3$ Ber. C 60,73 H 8,07 N 17,71 %
Gef. „ 60,72, 60,77 „ 8,09, 7,96 „ 17,74, 17,72 %

Der Analyse nach musste der Körper das einfache Semicarbazon des Oxymethylencamphers sein, eine Verbindung, welche schon von *Wallach*[1]) dargestellt worden ist, für welche dieser Autor aber den Smp. 217—218° angibt. Wir bereiteten aus Oxymethylencampher und Semicarbazid nach seinen Angaben eine Probe des Körpers, er schmolz bei sehr langsamem Erhitzen genau bei 205—206°, ein Misch-Schmelzpunkt mit dem Semicarbazon aus Methylencampher-phenylhydroxylamin zeigte keine Erniedrigung. Zum Überflusse wurde das nach *Wallach* dargestellte Semicarbazon analysiert.

0,1356 gr Subst. gaben 21,25 cm³ N_2 (13°, 724 mm)
$C_{12}H_{19}O_2N_3$ Ber. N 17,71 %
Gef. „ 17,55 %

Das nach dem Absaugen des Semicarbazones erhaltene Filtrat wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert, der nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende, etwas schmierige, rötliche Rückstand lieferte nach dem Anreiben mit Benzin einen krystallinischen Körper, der nach weiterer Reinigung durch Umkrystallisieren sich als Phenylhydroxylamin auswies (Smp. 81°, Mischschmelzpunkt usw.).



Oxydation des Methylencampher-phenylhydroxylamins.

2,7 gr des Phenylhydroxylaminderivates werden in einer Reibschale mit wenig Alkohol angerieben und sodann mit überschüssiger verdünnter Natronlauge behandelt, es erfolgt sofort Lösung, da diese aber bei älteren Präparaten häufig nicht ganz klar ist, so wird rasch filtriert und das Filtrat mit Eis gut gekühlt. Langsam unter Umrühren fügt man zu ihm eine eiskalte wässrige Lösung von 3,4 gr Kaliumferricyanid, sogleich bildet sich ein fleischroter Niederschlag; wenn in einer filtrierten Probe auf weiteren Zusatz des Oxydationsmittels kein Niederschlag mehr entsteht, wird der dicke Brei abgesogen und mit Wasser gründlich ausgewaschen. Die Ausbeute an getrocknetem, allerdings noch sehr unreinem Rohprodukt beträgt ca. 2,5 gr.

[1]) *Wallach*, A. **329**, 129 (1903).

Zur Reinigung löst man die Substanz in kaltem Benzol, filtriert und überlässt die Lösung der langsamen Verdunstung; nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens erhält man grosse, wohl ausgebildete, farblose, monokline Prismen, welche unter Zersetzung bei 206—208° schmelzen, wobei bemerkt sei, dass der Smp. sehr von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängt.

0,2140 gr Subst. gaben 0,5900 gr CO_2 und 0,1487 gr H_2O
0,2649 gr Subst. gaben 0,7327 gr CO_2 und 0,1798 gr H_2O
0,1960 gr Subst. gaben 0,5431 gr CO_2 und 0,1279 gr H_2O
0,2057 gr Subst. gaben 9,3 cm³ N_2 (18°, 742 mm)
0,2155 gr Subst. gaben 9,7 cm³ N_2 (18°, 738 mm)

$C_{34}H_{40}O_4N_2$ Ber. C 75,51 H 7,45 N 5,18%
Gef. „ 75,21; 75,46; 75,59 „ 7,77; 7,59; 7,30 „ 5,07; 5,02%

Bestimmung des Molekulargewichtes.

I. 0,2742 gr Subst. gaben in 11,48 cm³ Benzol bei 15,3° (sp. Gew. des C_6H_6 bei 15,3° = 0,88672) eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,245°.

II. 0,2080 gr Subst. gaben in 11,11 cm³ Benzol bei 14,5° (sp. Gew. des C_6H_6 bei 14,5° = 0,88800) eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,188°.

$C_{34}H_{40}O_4N_2$ Mol.-Gew. Ber. 540 Gef. 549,7; 560,7.

Der neue Körper ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in kaltem Äther und Essigester, schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol, sehr schwer in Benzin, unlöslich in Alkalien.

Nach verschiedenen anderen Methoden lässt sich dieses Oxydationsprodukt noch erhalten, allerdings sind das alles Reaktionen, welche sich nicht zur Darstellung eignen, weil bei ihnen stets nur relativ kleine Mengen entstehen.

Lässt man z. B. das Phenylhydroxylaminderivat einige Wochen in Eisessiglösung stehen, so scheidet sich das Oxydationsprodukt allmählich in grossen Prismen ab (Zersetzungspunkt 205—206°).

Löst man das Phenylhydroxylaminderivat in verdünntem Alkali auf, so trübt sich diese Lösung bald beim Stehen an der Luft, wobei der Geruch nach Nitrobenzol sich deutlich bemerkbar macht. Nach und nach scheiden sich Flocken ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Benzin den Smp. 205—206° (Zersetzung) zeigen.

Um einen Einblick in die Reaktion, welche sich hier vollzog, zu gewinnen, musste vor allem festgestellt werden, wie viel Sauerstoff auf eine Molekel des Hydroxylaminderivates verbraucht wurde. Das liess sich auf folgendem Wege erreichen: Zur Oxydation wurde eine bestimmte Menge (ein kleiner Überschuss) Kaliumferricyanid angewendet, dann wurde vermittelst Kaliumpermanganat-Titration festgestellt, wie viel Kaliumferrocyanid entstanden war.

4,22 gr Kaliumferrocyanid, im Liter gelöst, bildeten eine 0.1-n. Lösung, auf diese wurde die 0,1-n. Lösung des Permanganates eingestellt, 10 cm³ der ersteren Lösung verbrauchten 10,15 cm³ Permanganat[1]). 2,7 gr Methylencampher-phenylhydroxylamin wurden in alkalischer Lösung mit 3,4 gr Kaliumferricyanid oxydiert. Der Niederschlag wurde nach dem Absaugen vollkommen ausgewaschen, das Filtrat nach Vertreibung des Alkohols auf dem Wasserbade auf 500 cm³ aufgefüllt, es stellte also eine 0,02-n. Lösung vor. Je 50 cm³ davon wurden mit der eingestellten Permanganatlösung titriert, verbraucht (im Mittel mehrerer Bestimmungen) 10,52 cm³, ber. 10,15 cm³.

Mehrere Versuchsreihen stimmten gut überein, so dass zweifellos aus ihnen hervorgeht, dass auf 2 Molekel des Hydroxylaminderivates gerade 1 Atom Sauerstoff verbraucht wird.

Dazu kommt noch das Ergebnis der Mol.-Gew.-Bestimmung, welche deutlich zeigt, dass der neue Körper aus zwei Molekeln des alten entstanden ist.

Tetrabromid des Oxydationsproduktes. Zu einer Lösung von 2 gr ganz reinem Oxydationsprodukt in trockenem Chloroform fügte man in einer Kohlendioxydatmosphäre und unter peinlichstem Abschluss der Luftfeuchtigkeit 4 Atome = 1,18 gr Brom, wobei mit Eis gekühlt wurde. Anfangs verschwand die Bromfarbe rasch, allmählich aber färbte sich die Flüssigkeit tief rot, obgleich mit Kaliumjodidstärkepapier keine Spur von freiem Brom nachgewiesen werden konnte, und dies war auch der Fall, als nach etwa einer Stunde alles Brom eingetragen war. Ebenso war Bromwasserstoff nur in Spuren aufzufinden. Zweifellos sind also 4 Atome Brom angelagert worden. Die Chloroformlösung wurde nun in einer Kohlendioxydatmosphäre mit Äther vermischt, worauf das Tetrabromid als orangerotes Pulver ausfiel. Unter Vermeidung von Luft- und Feuchtigkeitszutritt wurde rasch durch einen *Gooch*-tiegel abgesogen und im Exsikkator über Ätzkalk und Paraffinschnitzeln getrocknet. Das Tetrabromid ist leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform; schwer löslich in Äther und Benzin. An eine vollständige Reindarstellung war angesichts der Zersetzlichkeit des Körpers in jeglichen Lösungsmitteln nicht zu denken. Der Schmelzpunkt (verwendet wurde das Analysenpräparat) des Tetrabromides ist sehr unscharf. Zwischen 65 und 75° tritt Braunfärbung ein, von 75 bis 125° sintert der Körper zusammen unter teilweisem Schmelzen und Verkohlen.

0,1656 gr Subst. gaben 0,1488 gr AgBr
0,2540 gr Subst. gaben 0,2325 gr „
$C_{34}H_{40}O_4N_2Br_4$ Ber. Br 37,16%
Gef. „ 38,23; 38,95%

[1]) Der bei der Oxydation des Ferro- zum Ferrisalz eintretende Farben-Umschlag von hell-grüngelb zu hell-lachsrot lässt sich gut, auch bei künstlichem Lichte, beobachten, Fehler höchstens 0,1—0,2 cm³.

Das einmal getrocknete Produkt, ein orangerotes Pulver, lässt sich einige Tage aufbewahren, bevor es langsam verharzt.

Lässt man die Chloroformlösung des Tetrabromides stehen, so scheiden sich allmählich weisse Krystalle in geringer Menge ab, in grösserer Menge und rascher erhält man sie, wenn man die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff anhebt. Die neue Verbindung wird am besten aus einem Gemische von 4 Teilen Benzol und 1 Teil Aceton umkrystallisiert; weisse, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Smp. 205—208° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Aceton, schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Benzin. Unlöslich in Alkalien; an der Luft verlieren die Nadeln rasch ihren Glanz und färben sich innert wenigen Tagen braunrot.

0,1454 gr Subst. gaben 0,1670 gr AgBr

$C_{17}H_{20}O_2NBr_3$ oder $C_{34}H_{40}O_4N_2Br_6$ Ber. Br 47,05 %
Gef. „ 48,87 %

Diese Analyse lässt auf ein Tribromid schliessen; die sehr kleine Menge dieser schwer zugänglichen Substanz erlaubte keine weitere Untersuchung.

Dibromid des Oxydationsproduktes. Verdunstet man die Chloroformlösung des Tetrabromides bis zur vollständigen Entfernung des Chloroforms im Vakuum, so erhält man ein tiefrotes Harz. Man löst in Alkohol, filtriert und fällt mit Wasser ein hellgelbes Pulver aus, nach dem Trocknen löst man es in Chloroform und fällt mit Benzin ein orangerotes Pulver (ob krystallinisch, liess sich auch unter dem Mikroskop nicht sicher entscheiden). Beim Erwärmen schmilzt der Körper unter Zersetzung bei 123—126°. Schwer löslich in Benzin, sonst leicht löslich, ausser in Wasser. Erwärmen der alkoholischen Lösung bewirkt schwache Bromwasserstoffentwicklung. Unlöslich in Alkalien.

0,2402 gr Subst. gaben 0,1328 gr AgBr

$C_{34}H_{38}O_4N_2Br_2$ Ber. Br 22,89 %
Gef. „ 23,52 %

Einwirkung von Schwefelsäure auf das Oxydationsprodukt.

Das Oxydationsprodukt löst sich in Schwefelsäure von 75 % langsam auf, unter Bildung einer neuen Verbindung.

2 gr reines Oxydationsprodukt (mehr anzuwenden ist nicht ratsam) werden nach dem Pulverisieren in einer Achatschale in einer Stöpselflasche mit 50 cm^3 Schwefelsäure von 75 % übergossen und dann auf der Maschine ¼—½ Stunde geschüttelt. Der Körper löst sich auf, die Lösung färbt sich dunkelgrün. Die klare Flüssigkeit wird auf Eis

gegossen; nach dem Abfiltrieren des gelblich-weissen Niederschlages und gründlichem Auswaschen und Trocknen liegt ein grauweisses, sandiges Pulver vor. Rohausbeute ca. 1,5 gr. Aus dem Filtrate kann durch Neutralisieren mit Soda ein weisser, schaumig ausfallender Körper von schwach basischem Charakter gewonnen werden, der sich an der Luft rasch braun färbt; er ist bis jetzt noch nicht näher untersucht worden.

Kocht man das Hauptprodukt der Reaktion mit Benzol aus, so geht ein kleiner Teil in Lösung. Der unlösliche Rückstand wird in verdünnter Natronlauge, worin er sich leicht löst, aufgenommen; nach dem Filtrieren wird mit Salzsäure ausgefällt, der Körper lässt sich jetzt aus Alkohol unter Zusatz von Wasser gut umkrystallisieren. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Verfahrens erhält man weisse, mikroskopisch kleine Täfelchen, die sich meist gegenseitig durchwachsen. Die Verbindung hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sie sintert zwischen 170—175° zu einer dickflüssigen, braunen Masse, bei 180—185° wird sie klar durchsichtig, von 190—195° zersetzt sie sich unter Gasentwicklung. Sie ist in Benzol, Benzin und in Chloroform schwer löslich, beim Erwärmen mit Benzol quillt sie auf wie ein Gel. Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Äther und Aceton lösen leicht. Der Körper ist in Natronlauge und in Barytwasser kalt löslich, beim Erwärmen mit gelber Farbe; Säuren fällen ihn unzersetzt wieder aus. Von einer Lösung in Aceton wird Permanganat entfärbt.

3,320 mgr Subst. gaben 8,260 mgr CO_2 und 2,280 mgr H_2O
3,145 mgr Subst. gaben 7,790 mgr CO_2 und 2,170 mgr H_2O
5,396 mgr Subst. gaben 0,221 cm³ N_2 (15°, 724 mm)
0,1738 gr Subst. gaben 6,7 cm³ N_2 (12°, 742 mm)

$C_{34}H_{40}O_4N_2 + 2H_2O = C_{34}H_{44}O_6N_2$ Ber. C 70,80 H 7,69 N 4,86 %
Gef. „ 67,87; 67,57 „ 7,68; 7,72 „ 4,54; 4,45 %[1])

Molekulargewichtsbestimmungen.

$C_{34}H_{40}O_4N_2 + 2H_2O = C_{34}H_{44}O_6N_2$ Mol.-Gew. ber.: 576

I. Gefrierpunktsmethode:

Lösungsmittel	Substanz	Erniedrigung	Mol.-Gew. gef.	K
Naphtalin				
10,229 gr	0,1862 gr	0,143	879	6900
Veratrol				
10,402 gr	0,2176 gr	0,295	452	6380
10,688 gr	0,2158 gr	0,427	301	6380
11,215 gr	0,1950 gr	0,370	299	6380

[1]) Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich, so dass die Mikroanalysen stets zu wenig Kohlenstoff ergaben.

II. Siedepunktsmethode:

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Mol.-Gew. gef.	K
Essigester				
12,98 gr	0,2614 gr	0,02	2698	2680
15,34 gr	0,2614 gr	0,01	4566	2680
11,96 gr	0,2618 gr	0,016	3666	2680

Wie oben erwähnt, ist ein kleiner Teil des Rohproduktes in heissem Benzol löslich. Der aus dieser Lösung gewonnene Körper gleicht im ganzen Verhalten, z. B. der Alkalilöslichkeit, sehr dem in Benzol schwer löslichen Teile, der Schmelzpunkt ist sehr unscharf, aber nur wenig verschieden von dem des anderen; bei 180° Braunfärbung, von 194 bis 220° Sintern unter teilweiser Verkohlung.

Methyläther. 1,5 gr des reinen, mit Schwefelsäure aus dem Oxydationsprodukt erhaltenen Körpers werden in überschüssiger verdünnter Natronlauge gelöst und portionenweise mit Dimethylsulfat durchgeschüttelt, wobei die Reaktion stets alkalisch bleiben soll; die Temperatur steigt auf 40—50°. Allmählich scheidet sich ein gelblich-weisses Pulver ab, man verdünnt mit Wasser und wäscht nach dem Filtrieren gut aus. Der Methyläther krystallisiert aus heissem Alkohol in sehr kleinen, farblosen Prismen oder in federfahnen-artigen Gebilden; der Smp. liegt bei 226—228°. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton und in Benzol, schwer in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, fast unlöslich in Benzin.

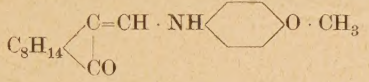
3,546 mgr Subst. gaben 9,26 mgr CO_2 und 2,53 mgr H_2O
3,606 mgr Subst. gaben 9,37 mgr CO_2 und 2,51 mgr H_2O
3,356 mgr Subst. gaben 8,76 mgr CO_2 und 2,42 mgr H_2O
3,386 mgr Subst. gaben 8,775 mgr CO_2 und 2,48 mgr H_2O
4,274 mgr Subst. gaben 0,191 cm³ N_2 (15°, 724 mm)
0,1120 gr Subst. gaben 5,00 cm³ N_2 (17°, 742 mm)
0,1422 gr Subst. gaben 6,30 cm³ N_2 (18,5°, 742 mm)

$C_{38}H_{52}O_6N_2$
Ber. C 72,11 H 8,28 N 4,43%
Gef. „ 71,24; 70,89; 71,21; 70,70 „ 7,98; 7,79; 8,07; 8,19 „ 4,95; 5,03; 4,95%

Schliesslich war es noch nötig, zu zeigen, dass bei der Kondensation von Oxymethylencampher mit Phenylhydroxylamin tatsächlich ein Körper entsteht, der die von uns angenommene Konstitution besitzt, und dass nicht etwa eine Umlagerung zu einem Aminophenolabkömmlinge des Methylencamphers sich vollzog, was wegen der sauren Eigenschaften

des Körpers immerhin nicht ausgeschlossen erschien. Deshalb wurde das p-Aminophenolderivat selbst dargestellt. 5 gr Oxymethylencampher wurden in möglichst wenig Methylalkohol mit einer Lösung von 3 gr p-Aminophenol in 30-proz. Essigsäure vermischt. Schwache Erwärmung und Trübung, bald Abscheidung eines dickflüssigen Öles; beim Stehenlassen und Verreiben mit Wasser wird es allmählich fest. Die Reinigung machte Schwierigkeiten; man löste in kaltem Eisessig und goss in viel Wasser. Nach dem Auswaschen und Trocknen des Niederschlages erhielt man ein graugrünes Pulver, ohne bestimmten Schmelzpunkt, leicht löslich in Alkalien; aber weitere Versuche, den Körper krystallisiert zu erhalten, waren fruchtlos. Dagegen gelang leicht die Darstellung eines Methyläthers und eines Acetylesters.

Methyläther des Methylencampher-p-aminophenols.



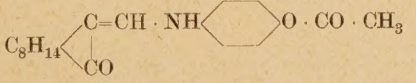
5 gr des Phenolderivates, in wenig Alkohol gelöst, wurden nach dem Versetzen mit verdünnter Natronlauge portionenweise mit 3 gr Dimethylsulfat geschüttelt. Nach dem Erkalten verdünnte man mit Wasser, saugte das abgeschiedene weisse Pulver ab und krystallisierte aus kochendem Äthylalkohol um. Feine weisse Blättchen vom Smp. 169—172°, leicht löslich in Chloroform, in heissem Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in kaltem Äther, Ligroin und Benzol.

0,3118 gr Subst. gaben 13,4 cm^3 N_2 (16°, 749 mm)

$C_{18}H_{23}O_2N$ Ber. N 4,91 %

Gef. „ 4,91 %

Acetylderivat des Methylencampher-p-aminophenols.



6,5 gr des p-Aminophenolderivates wurden, mit der doppelten Menge Essigsäure-anhydrid übergossen, drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine rotbraune Lösung entstand. Als dann das überschüssige Essigsäure-anhydrid im Vakuum bei einer Temperatur von 50—60° abdestilliert wurde, hinterblieb ein krystallinischer Rückstand; er wurde mit wenig Äther gewaschen und aus heissem Äthylalkohol

umkrystallisiert. Das Acetylderivat bildet weisse Blättchen vom Smp. 221—223°:

0,1704 gr Subst. gaben 6,5 cm^3 N_2 (15°, 749 mm)

$C_{19}H_{23}O_3N$ Ber. N 4,47 %

Gef. „ 4,38 %

Leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton, Benzol, heissem Methyl- und Äthylalkohol, schwer in kaltem Äther und in Ligroin. Die Eigenschaften des p-Aminophenolderivates, seines Methyläthers und Acetylderivates sind so grundverschieden von denen des Phenylhydroxylaminderivates und seiner Abkömmlinge, dass eine Aminophenol-Umlagerung bei der Kondensation von Oxymethylencampher mit Phenylhydroxylamin ausgeschlossen ist.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Methylencampherphenylhydroxylamin.
2. Derivate:
   a) Na-Salz,
   b) Kupfersalz,
   c) Methyläther,
   d) Acetylderivat,
   e) p-Nitrobenzoylester,
   f) N-Chlorid,
   g) Hydrobromid,
   h) Dibromid.
3. Durch Reduktion des Hydroxylaminderivates gelangt man zum Methylencampheranilid.
4. Aufspaltung des Hydroxylaminderivates zu Anilidomethylencampher und Azoxybenzol.
5. p-Oxyanilidomethylencampher.
6. Derivate:
   a) Acetylderivat,
   b) Methyläther.
7. p-Chloranilid des Oxymethylencamphers.
8. Reaktion von Methylencampherphenylhydroxylamin mit Phenylhydrazin. Diese führt zur Bildung von Campherpyrazol und Azoxybenzol.
9. Reaktion von Methylencampherphenylhydroxylamin mit Semicarbazidchlorhydrat. Sie führt zur Bildung des Semicarbazons des Oxymethylencamphers unter Abspaltung von Phenylhydroxylamin.
10. Durch Oxydation von Methylencampherphenylhydroxylamin gelangt man zu einem Oxydationsprodukt.
11. Derivate des Oxydationsproduktes:
    a) Tetrabromid,
    b) Dibromid,
    c) Tribromid.
12. Durch Behandlung des Oxydationsproduktes mit 75%iger Schwefelsäure gelangt man zu einem Produkt mit ähnlichen Eigenschaften wie diejenigen des Methylencampherphenylhydroxylamins.
13. Derivate:
    Methyläther.

Curriculum vitae.

Ich, Walter Friedrich Diehl, von Basel, wurde am 1. September 1897 als Sohn des Heinrich Diehl, Kaufmann, von Basel, und seiner Gattin Lina geb. Grädel, in Basel geboren. Ich besuchte die Primarschule, das Unt. Gymnasium uud die Ob. Realschule und bestand an letztgenannter Anstalt im Herbst 1916 die Maturität.

Mein ganzes Studium erfolgte an der Universität Basel. Zuerst arbeitete ich in der Anstalt für anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und vom November 1918 an in der Anstalt für organische Chemie bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Juli 1918 bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische und im November 1919 das organische Vorexamen.

Ab Neujahr 1920 war es mir vergönnt, bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe Privatassistent zu sein. Im April 1920 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe vorliegende Arbeit und konnte sie im März 1922 abschliessen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, Bassalik, St. Bauer, Fr. Fichter, A. Hagenbach, M. Knapp, H. Kreis, J. Landmann, R. Michels, H. Preiswerk, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon und H. Zickendraht.

Allen diesen Herren gebührt mein bester Dank. Vor allem aber möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rupe, für seine mannigfachen Ratschläge und Anregungen, sowie für sein Wohlwollen, das er mir stets erwiesen hat, meinen wärmsten Dank aussprechen.